



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 18 935.1

Anmeldetag: 26. April 2003

Anmelder/Inhaber: SCHOTT GLAS,
55122 Mainz/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern
aus dotiertem Quarzglas

IPC: C 03 B, C 03 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stanschus

WITTE, WELLER & PARTNER

Patentanwälte

Rotebühlstraße 121 D-70178 Stuttgart

Anmelder:

Schott Glas
Hattenbergstr. 10

55122 Mainz
Deutschland

24. April 2003
4823P112 - SG/uh

Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern
aus dotiertem Quarzglas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern aus dotiertem Quarzglas.

In der EUV-Lithografie (Extreme Ultra Violet) werden als Substratmaterialien für die dabei verwendeten reflektierenden Optiken und Masken Werkstoffe benötigt, die im Temperaturbereich zwischen 20 und 30°C keine merkliche thermische Ausdehnung aufweisen. Hierzu wurden sogenannte NZTE-Materialien (Near Zero Thermal Expansion) entwickelt. Ein Material, das diese

Bedingungen erfüllt, stellt mit Titanoxid dotiertes Quarzglas dar, das von der Firma Corning Incorporated unter dem Markennamen ULE vertrieben wird.

Ein Verfahren zur Herstellung von ULETM-Glas ist aus der US 5 970 751 bekannt. Hierbei wird das dotierte Quarzglas durch Flammenhydrolyse in einem Mehrbrennerverfahren erschmolzen, bei dem den Brennern eine Mischung aus einem Siliziumoxid-Precursor und einem Titanoxid-Precursor in Gasform zugeführt wird, wobei die Dampfmischung in den Flammen der Brenner SiO₂-Partikel und TiO₂-Partikel bildet, die sich in einem Ofen absetzen, in dem sie schmelzen und einen festen Glaskörper bilden, dessen Form durch den verwendeten Schmelztiegel vorgegeben ist. Der so hergestellte Glaskörper, der einen Durchmesser von einem Meter oder mehr aufweisen kann, wird als Boule bezeichnet. Aus diesem Boule werden dann die Formkörper herausgearbeitet, die bspw. als reflektierende Spiegel in der EUV-Lithografie verwendet werden sollen.

Als problematisch hat sich bei derartig hergestellten Boules für eine Anwendung in der EUV-Lithografie allerdings die durch die Dotierung bedingten Schlieren erwiesen, die für die Anwendung des Materials in der EUV-Lithografie nachteilig sind.

Die Schlieren weisen eine Dicke von durchschnittlich 150 µm auf, was insbesondere bei der Anfertigung asphärischer EUVL-Optiken zu Unebenheiten an den Oberflächen der Komponenten führt. Diese Unebenheiten müssen durch IBF-Bearbeitung (Ion Beam Figuring) nachträglich unter hohem Aufwand geglättet werden.

Gemäß der WO 02/32622 A1 wird vorgeschlagen, die Nachteile der im Material vorhandenen Schlieren zu vermeiden, indem das Glas bei der Herstellung der Komponenten so bearbeitet wird, dass die Schlieren im Inneren den Wölbungen der Komponentenoberfläche folgen und so möglichst nicht an die Oberfläche treten.

Das Herstellverfahren ist jedoch kompliziert und kann nicht mit ausreichender Sicherheit vermeiden, dass die Oberflächenbeschaffenheit dennoch durch Schlieren oder Defekte beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern aus dotiertem Quarzglas zu schaffen, mit dem das so hergestellte Quarzglasprodukt eine höhere Qualität als bei herkömmlichen Verfahren aufweist. Insbesondere soll der Glaskörper eine verringerte Schlierendicke als bei herkömmlichen Verfahren aufweisen. Insbesondere soll das hergestellte Quarzglasprodukt als Substratmaterial zur Herstellung von reflektierenden Optiken und Masken in der EUV-Lithografie geeignet sein.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern aus dotiertem Quarzglas durch Flammenhydrolyse gelöst, bei dem mittels eines einzelnen Brenners, dem Brennstoff und Precursoren zur Bildung des Glases zugeführt werden, ein erster Vorformling auf einem Target erzeugt wird und der Vorformling anschließend zu einem zweiten Vorformling umgesenkt wird, der eine größere Breite und geringere Höhe als der erste Vorformling aufweist.

Die Aufgabe der Erfindung wird auf diese Weise vollkommen gelöst.

Hierbei wird in dem ersten Schritt ein erster Vorformling erzeugt, bei dem es sich um einen langen, dünnen Vorformling handelt. Dieser erste, dünne Vorformling (auch Walze genannt) wird durch Senken in einen zweiten Vorformling umgeformt, dessen Form und Größe der Sollgeometrie der herzustellenden Komponente entsprechen kann oder daran angenähert sein kann.

Die Herstellung des ersten Vorformlings mittels eines einzelnen Brenners hat den Vorteil, dass keine störenden Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren Brennern auftreten können, wie dies bei einem Mehrbrennersystem stets der Fall ist. Die Möglichkeit der sauberen, ruhigen Umströmung der Kappe der sich während des Herstellungsprozesses ausbildenden Walze ist deshalb deutlich verbessert.

Auch bei der Herstellung von dotiertem Quarzglas in Form von langen, dünnen Vorformlingen mit Hilfe eines Einbrennersystems lässt sich die Bildung von Schlieren nicht vollständig vermeiden. Dies gilt für Dotierungen mit allen Elementen, die zu einer starken Veränderung des Brechungsindex von Quarzglas führen.

Durch das nachfolgende Umsenken der durch Flammenhydrolyse erzeugten Vorformlinge auf größere Durchmesser nimmt jedoch die Schlierendicke um den beim Umsenken auftretenden Fließfaktor ab. Es ist auf diese Weise eine Schlierendicke von $\leq 70 \mu\text{m}$ ohne Weiteres erreichbar. Auch Schlierendicken von $\leq 10 \mu\text{m}$ sind möglich. Eine weitere Verringerung der Schlierendicke ist durch

weitere Umsenkschritte erreichbar, sofern dies nach den jeweiligen Anforderungen notwendig sein sollte.

Bei der Dotierung kann es sich bevorzugt um eine Dotierung mit TiO_2 handeln. Jedoch kann die Erfindung vorteilhaft bei der Herstellung von beliebig dotiertem Quarzglas genutzt werden, also beispielsweise, wenn der Glaskörper mit einer Dotierung hergestellt wird, die Fluor, Germanium, Vanadium, Chrom, Aluminium, Zirkon, Eisen, Zink, Zinn, Tantal, Bor, Phosphor, Niob, Blei, Hafnium, Molybdän oder Wolfram enthält. Es handelt sich hierbei um Dotierungen, die zu einer relativ starken Veränderung des Brechungsindex von Quarzglas führen.

Die Dotierung beträgt vorzugsweise mindestens etwa 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 0,5 Gew.-% und liegt bei den meisten Dotiermitteln im Prozentbereich. Dagegen liegt die Dotierung bei Fluor meist in einem niedrigeren Bereich von etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-% liegt.


In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung wird das Target während der Herstellung des ersten Vorformlings rotierend angetrieben.

Hierbei wird ferner der Abstand des Vorformlings zum Brenner, d.h. der Abstand zwischen der Kappe des Vorformlings und dem Brenner, während der Herstellung annähernd konstant gehalten.


Durch diese Maßnahmen wird ein möglichst gleichmäßiger, defektarmer Vorformling weitgehend rotationssymmetrischer Form erzeugt.

Die Precursoren werden dem Brenner vorzugsweise gasförmig zugeführt.

Als Target zum Aufwachsen des ersten Vorformlings wird in bevorzugter Weiterbildung der Erfindung eine Scheibe verwendet, die etwa aus Quarzglas oder einem anderen geeigneten Material bestehen kann. Auch kann als Target eine Ansatzscheibe etwa aus Quarzglas oder bevorzugt dotiertem Quarzglas verwendet werden.

 Das Target kann annähernd horizontal angeordnet werden und der erste Vorformling in annähernd vertikaler Richtung aufwachsen. Alternativ ist es auch möglich, das Target annähernd vertikal anzuordnen und den ersten Vorformling in annähernd horizontaler Richtung auf dem Target aufwachsen zu lassen.

Wie bereits erwähnt, eignet sich das erfindungsgemäß hergestellte, insbesondere mit TiO_2 dotierte Quarzglas besonders zur Herstellung eines EUVL-Substratmaterials.

 Besonders günstige Ergebnisse mit geringen Schlierendicken lassen sich erzielen, indem weitere Umsenkschritte vorgenommen werden.

Eine EUVL-Komponente lässt sich aus einem derartigen Vorformling durch Feinbearbeitung auf die gewünschte Form, Größe und Oberflächenbeschaffenheit herstellen.

Es versteht sich, dass die zuvor genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale der Erfindung nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombi-

nationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur erfindungsgemäßen Herstellung eines ersten Vorformlings durch Flammenhydrolyse;

Fig. 2 eine schematische Darstellung des Umsenkprozesses zur Herstellung des zweiten Vorformlings;

Fig. 3a,b Schlierenbilder vor und nach dem Umsenken von mit TiO_2 dotiertem Quarzglas.

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung zur Herstellung eines ersten Vorformlings 24 durch Flammenhydrolyse schematisch dargestellt und insgesamt mit der Ziffer 10 bezeichnet.

Die Vorrichtung 10 weist eine Ofenmuffel 12 auf, an deren Boden ein Target 28 zum Aufwachsen eines ersten Vorformlings 24 angeordnet ist. Das Target 28 ist mittels eines außerhalb der Ofenmuffel 12 angeordneten Motors 32 über eine Antriebswelle 30 rotierend antreibbar. Dabei ist zusätzlich ein Stelltrieb 34 vorgesehen, mittels dessen das Target 28 in Axialrichtung verstellt werden kann, wie durch den Doppelpfeil angedeutet ist. Durch eine Öffnung in der Decke der Ofenmuffel 12 ragt ein Brenner 14 in den Hohlraum der Ofenmuffel hinein. Der Brenner ist über eine Leitung 20 mit einer geeigneten Brennstoffversor-


gung, also bspw. mit einem H_2/O_2 -Brennergas-Dosiersystem gekoppelt. Ferner ist an dem Brenner 14 eine Leitung 22 zur Zuführung von gasförmigen Precursoren zur Herstellung von TiO_2 -dotiertem Quarzglas angeschlossen. Bei den Precursoren kann es sich etwa einer Dotierung mit TiO_2 bspw. um SiCl_4 und um TiCl_4 handeln, die der Brennerflamme in gasförmiger Form zugeführt werden. In der hohen Temperatur der Brennerflamme ($> 2000^\circ\text{C}$) zersetzen sich die Chloride und bilden SiO_2 und TiO_2 , so dass sich TiO_2 -dotiertes Quarzglas auf dem Target 28 abscheidet.


Für kationische Dotierungselemente kommen etwa die folgenden chlorhaltigen Verbindungen in Frage:

Ti	TiCl_4	Cr	CrO_2Cl_2
Zr	ZrCl_4	Mo	MoCl_5 , MoCl_4 , MoO_2Cl_2
Hf	HfCl_4	W	WCl_5 , WOCl_4 , WO_2Cl_2
V	VCl_4 , VOCl_3	B	BCl_3
Fe	FeCl_3	Al	AlCl_3
Nb	NbCl_5	Ge	GeCl_4
Ta	TaCl_5	Sn	SnCl_4
P	PCl_3 , PCl_5 , POCl_3		

Im Fall der Dotierung mit Fluor kommen etwa die folgenden Gase in Frage: SiF_4 , CF_4 , C_2F_6 , NF_3 .

Von allen Elementen können auch metallorganische Verbindungen, d.h. Alkyl-, R_nE oder Alkoxyverbindungen $\text{E}(\text{OR})_n$ bzw. Mischformen davon, etwa $\text{R}_n\text{E}(\text{OR})_{m-n}$, als chlorfreie Precursoren eingesetzt werden.

 Während der Flammenhydrolyse wird der Abstand zwischen dem ersten Vorformling 24 und dem Brenner 14 durch Bewegung des Stelltriebes 34 konstant gehalten. Ferner wird das Target 28 während der Flammenhydrolyse rotierend angetrieben. Ggf. kann der Brenner zusätzlich in Querrichtung bewegt werden.

 Im Laufe der Zeit wächst so allmählich ein langer, dünner Vorformling 24 (auch Walze genannt) auf dem Target 28 auf. Da der Abstand zwischen dem dem Brenner 14 zugewandten Ende des Vorformlings 24, das als Kappe bezeichnet wird, konstant gehalten wird, ergeben sich während des gesamten Prozesses gleichmäßige Bedingungen. Da ferner nur ein einziger Brenner verwendet wird, können keine Verwirbelungen auftreten, wie es bei herkömmlichen Mehrbrennerverfahren stets der Fall ist.

Als Target 28 kann eine Scheibe aus einem geeigneten Material verwendet werden, wie z.B. aus Quarzglas oder dotiertem Quarzglas verwendet werden.

So hergestellte erste Vorformlinge 24 werden anschließend in einer geeigneten Form, z.B. einem Graphittiegel 38 unter Schutzgas unter Schwerkrafteinfluss zu zweiten Vorformlingen

umgesenkt, deren Form der Form des gewünschten Endproduktes angenähert ist (Fig. 2).

Der Umsenkprozess kann, wie in Fig. 2 dargestellt, in einem herkömmlichen elektrisch beheizten Ofen 36 bei Temperaturen in der Größenordnung von ca. 1600°C erfolgen.

Ein während des Umsenkprozesses auftretender Kontakt des Materials mit dem Graphittiegel 38 ist unbeachtlich, da ein solcher Kontakt lediglich im Randbereich auftritt.

Noch vorhandene Schlieren im ersten Vorformling 24 werden durch den beim Umsenken auftretenden Fließfaktor deutlich verringert. So werden etwa Schlierendicken von 30 bis 50 μm im ersten Vorformling 24 durch den Umsenkprozess auf Schlierenabstände von bis zu 10 μm oder darunter abgebaut.

Die deutliche Verringerung der Schlierendicke wird durch das Umsenken wird durch die Figuren 3a und 3b demonstriert, die mit dotiertes Quarzglas mit einer Dotierung von etwa 6,8 Gew.-% TiO_2 zeigen.

Die Form der Tiegel 38 für den Umsenkprozess kann an die endgültige Form des gewünschten Produktes angenähert sein, so dass nur noch eine Endbearbeitung im Wesentlichen durch Schleifen und Polieren notwendig ist, um bspw. Spiegel für die EUV-Lithografie herzustellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern aus dotiertem Quarzglas durch Flammenhydrolyse, bei dem mittels eines einzelnen Brenners (14), dem Brennstoff und Precursoren zur Bildung des Glases zugeführt werden, ein erster Vorformling (24) auf einem Target (28) erzeugt wird und der erste Vorformling (24) anschließend zu einem zweiten Vorformling (40) umgesenkt wird, der eine größere Breite und geringere Höhe als der erste Vorformling (24) aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Glaskörper mit einer Dotierung hergestellt wird, die Titan, Fluor, Germanium, Vanadium, Chrom, Aluminium, Zirkon, Eisen, Zink, Zinn, Tantal, Bor, Phosphor, Niob, Blei, Hafnium, Molybdän oder Wolfram enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem eine Dotierung von mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von wenigstens 1 Gew.-% eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem das Target (28) während der Herstellung des ersten Vorformlings (24) rotierend angetrieben wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Abstand des Vorformlings (24) zum Brenner (14) während

der Herstellung des ersten Vorformlings (24) annähernd konstant gehalten wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Target (28) annähernd horizontal angeordnet wird und der erste Vorformling in annähernd vertikaler Richtung aufwächst.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Target (28) annähernd vertikal angeordnet wird und der erste Vorformling in annähernd horizontaler Richtung aufwächst.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Target (28) eine Scheibe verwendet wird, die vorzugsweise aus Quarzglas oder dotiertem Quarzglas besteht.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem sich an den Umsenkschritt mindestens ein weiterer Umsenkschritt anschließt.
10. Verfahren zur Herstellung einer EUVL-Komponente, bei dem ein Vorformling (40) nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt wird und auf die gewünschte Form, Größe und Oberflächenbeschaffenheit feinbearbeitet wird.
11. Glaskörper aus dotiertem Quarzglas, mit einer Schlierendicke von $\leq 70 \mu\text{m}$, vorzugsweise von $\leq 40 \mu\text{m}$, weiter bevorzugt von $\leq 20 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $\leq 15 \mu\text{m}$.

12. Verwendung eines Glaskörpers nach Anspruch 11 als Komponente für die EUV-Lithographie oder als Ausgangsmaterial zur Herstellung einer solchen Komponente, insbesondere als Maskensubstrat, als Spiegelsubstrat oder als Stage.

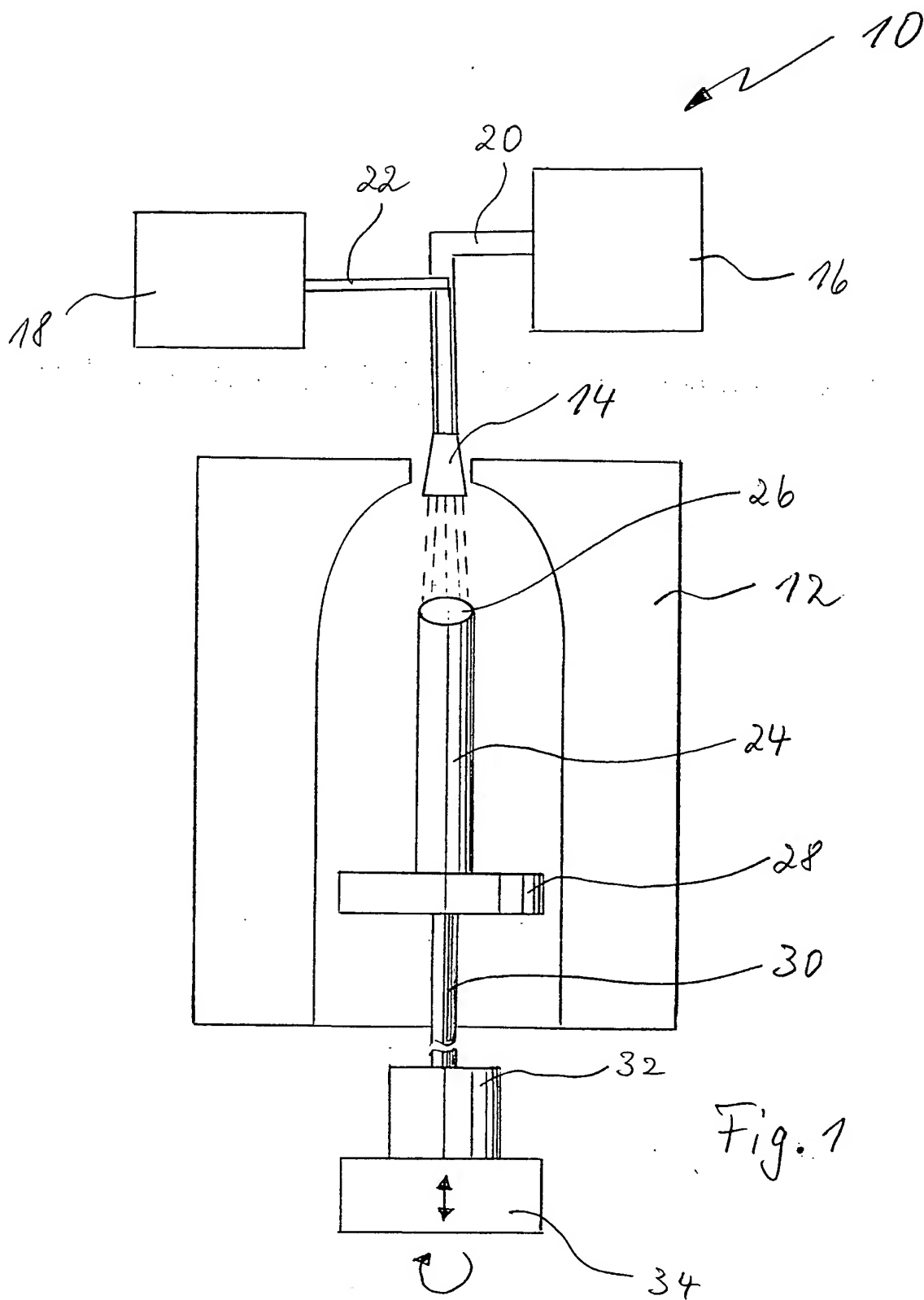


Fig. 1

2/3

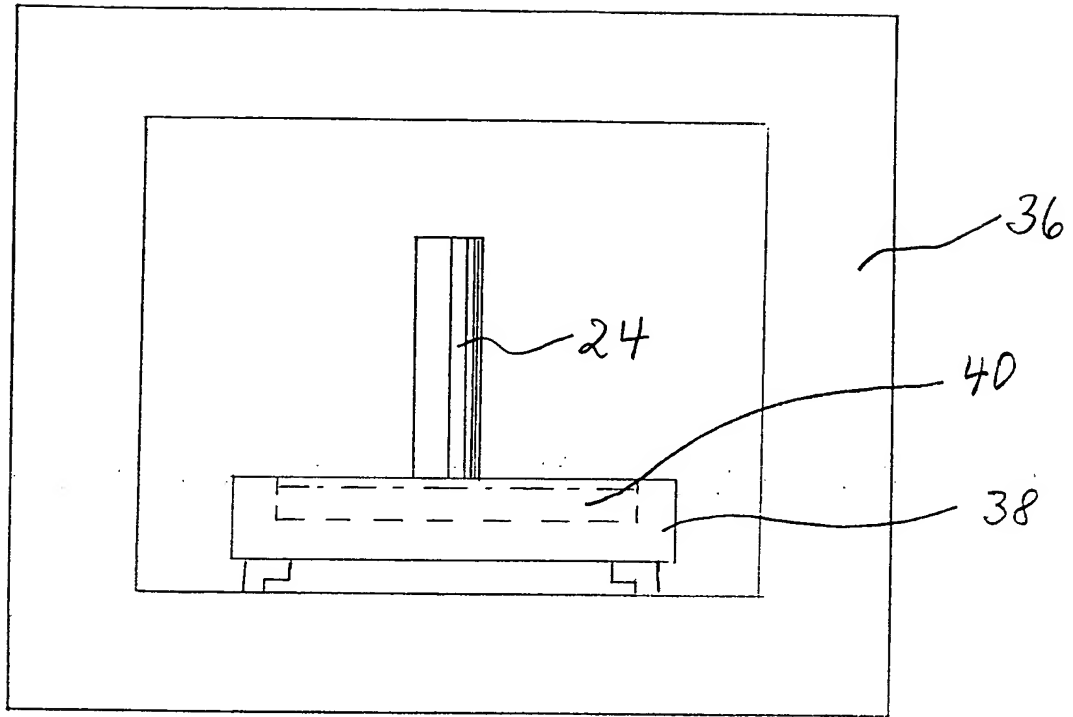
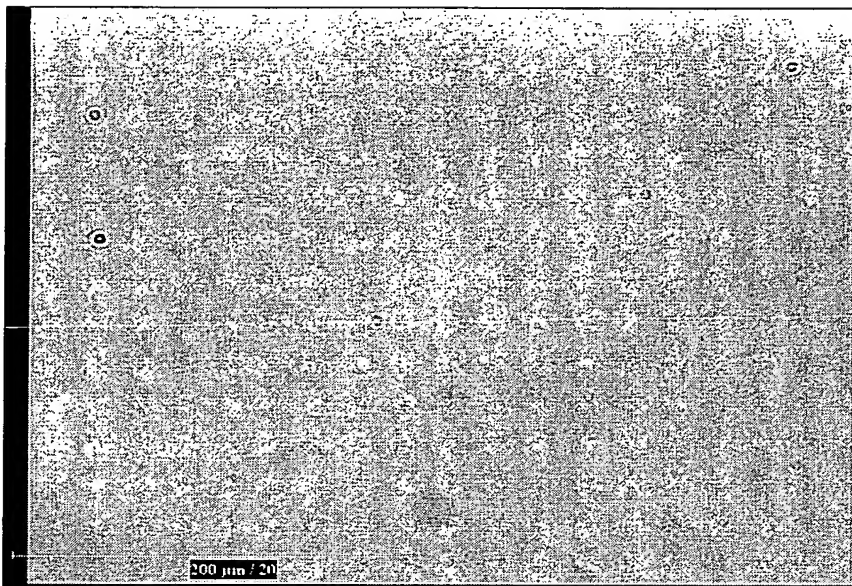
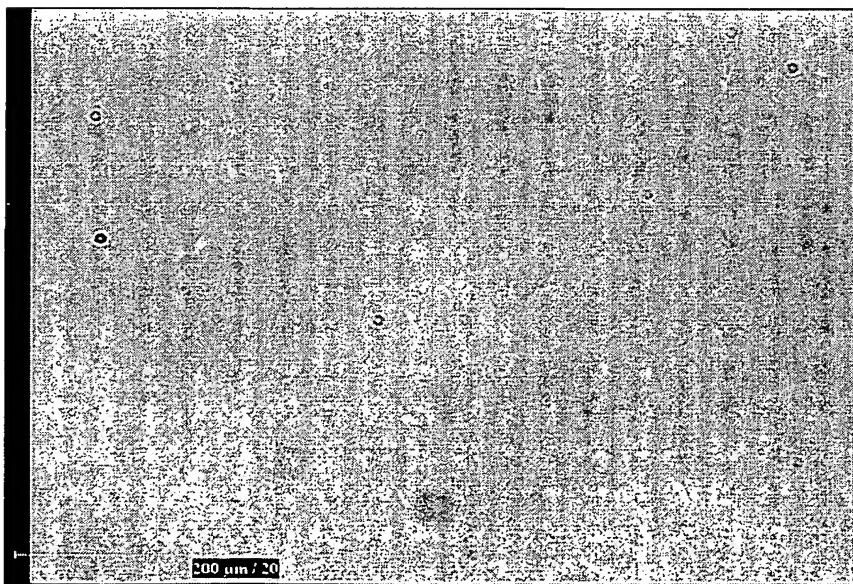


Fig. 2



Vor Umsenken: Schlierendicke 22 μm **Fig. 3a**



Nach Umsenken: Schlierendicke 11 μm **Fig. 3b**